

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

(5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08193145 A

(43) Date of publication of application: 30.07.96

(51) Int. Cl

C08L 7/00

C08L 9/00

//(C08L 7/00 , C08L 53:02 ), (C08L  
9/00 , C08L 53:02 )

(21) Application number: 07006553

(22) Date of filing: 19.01.95

(71) Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO  
LTD:THE

(72) Inventor: KAWAMO TETSUJI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a rubber compsn. which can enhance abrasion resistance while maintaining properties such as viscoelasticity.

CONSTITUTION: This rubber compsn. comprises: a blend of (i) a natural rubber and/or a polyisoprene rubber, (ii) a high cis-polybutadiene, and (iii) an A-B type block copolymer comprising (a) a poly(styrene-butadiene) block (A) having a styrene content (St) of not more than 35wt.%, a butadiene

content (Bd) of not less than 65wt.%, and a 1,2-vinyl bond content (Vn) of 5 to 80% and satisfying the relationship,  $Vn22St+30$ , or (b) a polybutadiene block (A) having a 1,2-vinyl bond content (Vn) of more than 10% and not more than 30%, and a polyisoprene block (B) having a cis content of not less than 70wt.%, the block (A) to block (B) weight ratio being (20 to 80):(80 to 20), the content of the A-B type block copolymer being 2 to 20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the total amount of the components (i), (ii) and (iii).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193145

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 7/00	LBD			
9/00	LB F			
// (C 0 8 L 7/00				
53: 02)				
(C 0 8 L 9/00				

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平7-6553  
 (22)出願日 平成7年(1995)1月19日

(71)出願人 000006714  
 横浜ゴム株式会社  
 東京都港区新橋5丁目36番11号  
 (72)発明者 川面 哲司  
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内  
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】ゴム組成物

## (57)【要約】

【目的】 粘弾性特性などの特性を保持しながら、耐摩耗性を高めることができるゴム組成物を開発する。

【構成】 (i) 天然ゴム及び／又はポリイソブレンゴム、(ii) 高シスポリブタジエン並びに(iii) (a) スチレン含量 (S t) 35重量%以下及びブタジエン含量 (B d) 65重量%以上で1, 2-ビニル結合含量 (V n) 5~80%かつV n ≤ 2 S t + 3 0の関係を満足するポリ(スチレン-ブタジエン)ブロック (A) 又は (b) 1, 2-ビニル結合含量 (V n) が10%超30%以下のポリブタジエンブロック (A) と、シス含量が70重量%以上のポリイソブレンブロック (B) とからなり、重量比で (A) / (B) が2 0 ~ 8 0 / 8 0 ~ 2 0 のA-B型ブロック共重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含量が成分 (i), (ii) 及び(iii) の合計量100重量部当たり2~20重量部であるゴム組成物。

ブロックを持つポリマーについてまでの統一的な検討、見解は記載されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は前記した従来技術の問題点を排除して、粘弾性特性などの特性を損なうことなく、耐摩耗性を高めることができるゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(i) 天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴム、(ii) 高シスボリブタジエン並びに(iii) (a) スチレン含量(S<sub>t</sub>) 35重量%以下及びブタジエン含量(B<sub>d</sub>) 65重量%以上で1, 2-ビニル結合含量(V<sub>n</sub>) 5~80%でかつV<sub>n</sub>≤2S<sub>t</sub>+30の関係を満足するポリ(スチレン-ブタジエン)ブロック(A) 又は(b) 1, 2-ビニル結合含量(V<sub>n</sub>)が10%超30%以下のポリブタジエンブロック(A)と、シス含量が70重量%以上のポリイソプレンブロック(B) とからなり、重量比で(A)/(B)が20~80/80~20のA-B型ブロック共重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含量が成分(i)、(ii)及び(iii)の合計量100重量部当り2~20重量部であるゴム組成物。

【請求項2】 A-B型ブロック共重合体の分子量が30, 000以上である請求項1記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はゴム組成物に関し、更に詳しくは天然ゴム(NR)及び/又はポリイソプレンゴム(IR)と、高シスボリブタジエン(BR)とから成るゴムにブタジエン又はブタジエン及びスチレンと、イソブレンとから成るA-B型ブロック共重合体を配合して成る、粘弾性特性などを変化させることなく、耐摩耗性を向上させることができる、例えばTBSキャップ、サイドトレッド、スタッドレスタイヤ用キャップトレッドなどに用いるのに有用なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車などのタイヤ用ゴム組成物に対しては、各種性能の改善が求められており、そのためタイヤトレッド用ゴムその他において、複数のポリマーをブレンドして使用しているが、これらのポリマー同士が非相溶である場合、相分離界面が存在する。多くの場合、この界面が破壊の起点となり引張強さ、引裂強さ、耐摩耗性などに悪影響をあたえると考えられる。しかしながら、従来、タイヤを始めとしたゴム製品におけるゴム/ゴムブレンドの相分離界面の問題は充分検討されておらず、この問題の解決方法も見いだされていなかった。

【0003】従来、ブロックポリマーを配合してポリマー-ブレンドの非相溶性に基づく破壊特性の低下は充分に検討されておらず、天然ゴム(NR)/ポリブタジエンゴム(BR)のブレンド系に、ポリブタジエン(BR)とポリイソブレン(IR)とのブロック共重合体を少量配合することが、J. Appl. Polym. Sci. 49 (1993) 及び RCT. 66 (1993) に記載されているに過ぎない。しかしながら、これらの文献には、上記のブロックポリマーを限定的に検討しているだけでより工業的に重要かつ自由度の大きいSBR

【作用】本発明によれば、(i) NR及び/又はIR並びに(ii) 高シスBRのブレンド系に(iii) 特定のブロック共重合体(A-B)を配合することによって、グリップ性能、低燃費性能などの粘弾性特性を低下させることなく、耐摩耗性を向上させることができ、更に耐疲労性や耐外傷性を向上させることができる。

【0007】本発明に係るゴム組成物に配合されるNR、IR及び高シスBRは従来から各種ゴム用途にゴム成分として一般に使用されている任意のポリマーとすることができる、NR/IRのブレンド比並びに(i) NR及び/又はIR/(ii) 高シスBRのブレンド比はゴム組成物の用途に従って選定することができる。かかる選定は当業者であれば適宜なし得るところであるが好ましくはNR/IR比は100/0~50/50とすることができる、(i) NR及び/又はIR/(ii) 高シスBR比は好ましくは20~95/80~5(重量部)、更に好ましくは25~90/75~10(重量部)である。なお、本発明で用いる高シスBRのシス含量は好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90~100重量%である。

【0008】次に本発明によれば、上記ブレンド系に、特定のA-B型ブロック共重合体を配合することによって前記本発明の目的を達成することができ、このA-B型ブロック共重合体の配合量が少な過ぎると、所望の改良効果が得られず、逆に多過ぎるとブロックポリマー自身の粘弾性特性が現れてしまうため、本来NR/高シス

B Rブレンド物に期待されるグリップ性能、低燃費性能などの粘弾性特性が失われるので好ましくない。かかる観点から本発明で用いるA-B型ブロック共重合体は全ポリマー成分（A-B型ブロック共重合体も含む）100重量部に対して、A-B型ブロック共重合体を2~20重量部、好ましくは5~18重量部配合する。

【0009】本発明で用いるA-B型ブロック共重合体はスチレン（S<sub>t</sub>）及びブタジエン（B<sub>d</sub>）共重合体又はブタジエン（B<sub>d</sub>）重合体と、イソブレンから成り、ブロック成分A及びBのスチレン含量（S<sub>t</sub>）、1, 2-ビニル結合（V<sub>n</sub>）及びシスイソブレン含量並びにA成分及びB成分の重量比率（A）/（B）は下記の通りである。

#### 【0010】ブロックA

(a) スチレン含量35重量%以下、好ましくは1~35重量%、更に好ましくは5~30重量%（残部はブタジエン含量）で、ブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量（V<sub>n</sub>）：5~80モル%、好ましくは10~70モル%でかつV<sub>n</sub>≤2S<sub>t</sub>+30（S<sub>t</sub>：スチレン含量）のポリ（スチレン-ブタジエン）

(b) 1, 2-ビニル結合含量が10モル%超80モル%以下、好ましくは12~30モル%のポリブタジエン

#### 【0011】ブロックB

シス含量が70重量%以上、好ましくは75重量%以上のポリイソブレン

【0012】(A)/(B)=20~80/80~20（重量部）、好ましくは30~70/70~30（重量部）

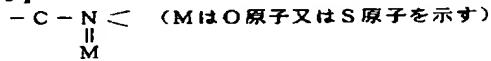
【0013】ブロック成分（A）(a)のスチレン含量が多過ぎると高シスBRと非相溶になるため目的の効果が得られなくなるので好ましくなく、1, 2-ビニル結合含量が前記範囲外では高シスBRとの相溶性が不良になるので所望の効果が得られないで好ましくない。A-B型ブロック共重合体の配合量が2重量部未満では相溶化剤としての作用が十分でなく、耐摩耗性などの物性が改良されず、逆に20重量部を超えるとブロック共重合体自身の粘弾性特性が現れてくるので他の物性に影響が出るので好ましくない。更に(A)/(B)比が前記範囲外ではマトリックスゴム（NR, BR）との絡み合いが少なくなる、又は共架橋性が低下するためか、所望の効果が得られなくなる。

【0014】本発明において使用するA-B型ブロック共重合体は公知のポリマーであり、一般的にはブチルリチウムなどの有機アルカリ金属化合物触媒を用いてヘキサンなどの有機溶媒中で例えばスチレン及びブタジエンと又はブタジエンを重合させてブロック（A）を製造し、末端リビング状態のこのブロックに更にイソブレンを添加してブロック（B）を製造するもので、この際に所望によりモノマー配合量比、ビニル化剤の添加、重合条件などを適宜選定して目的のブロック共重合体を得る

ことができる。さらに、このA-B型ブロックポリマー同志を例えば、四塩化スズ、四塩化ケイ素などでカップリングさせても良い。また別法として、これも常法に従って、ブロックAとブロックBとをそれぞれ製造し、これを例えば四塩化スズ、四塩化ケイ素などのカップリング剤を用いてカップリングさせることによって製造することもできる。なお、かかるA-B型ブロック共重合体は例えば環状アミン、

#### 【0015】

##### 【化1】



【0016】結合を有する化合物、例えばアミド化合物、イミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物などの変性剤で末端変性されていてもよく、かかる末端変性ブロックはA-B型ブロック共重合体の共重合完了後、リビング状態で適当な変性剤を添加することによって製造することができる。

【0017】本発明において配合するA-B型ブロック共重合体の分子量には特に限定はないがマトリックスゴム（NR、高シスBR）との絡み合い又は共架橋性を考慮すれば、重量平均分子量が30,000以上であるのが好ましく、50,000~800,000が更に好ましい。

【0018】本発明のゴム組成物には、必要に応じ、ゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック10~100重量部、好ましくは20~90重量部及び/又はシリカ10~100重量部、好ましくは20~90重量部を配合することができる。カーボンブラック及びシリカとも従来ゴム組成物に一般的に配合されている任意のものを用いることができる。

【0019】本発明のゴム組成物には前記ポリマー及び必要に応じてカーボンブラックや珪酸塩系填料に加えて、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤などの自動車タイヤ用その他のゴム組成物に一般に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で加硫することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができる。例えば、硫黄の配合量は100重量部当り1.2重量部以上、更に好ましくは1.5~3.0重量部とするのが好ましい。加硫条件も一般的な範囲である。

#### 【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。なお、以下の例における物性測定は下記方法で行った。

【0021】粘弾性特性：東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、静的歪み=10%、動的歪み=±2%、周波数=20Hzで測定した（試料幅5mm, -20

℃, 0℃, 60℃)

**【0022】耐摩耗性試験:** ランボーン摩耗試験機を用い、スリップ率25%、荷重5kgの条件で測定した。結果は比較例3の標準例のゴムを100とした指数（耐摩耗性指数）で示し、数字の大きいものが耐摩耗性が優れている。

**【0023】実施例1～10及び比較例1～9**

表Iに示す配合（重量部）の各成分を配合し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1.7リットルの\*

\*パンバリミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表Iに示す通りであった。

**【0024】**

**【表I】**

表I

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
天然ゴム <sup>1</sup>	46.5	42.5	46.5	42.5	46.5	42.5	46.5	42.5	46.5	42.5
高シロツクBR <sup>2</sup>	46.5	42.5	46.5	42.5	46.5	42.5	46.5	42.5	46.5	42.5
高アフロツクボリマー <sup>3</sup>	46.7	42.5	46.7	42.5	46.7	42.5	46.7	42.5	46.7	42.5
アフロツクボリマー <sup>4</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アフロツクボリマー <sup>5</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アフロツクボリマー <sup>6</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アフロツクボリマー <sup>7</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アフロツクボリマー <sup>8</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アフロツクボリマー <sup>9</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アフロツクボリマー <sup>10</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック <sup>11</sup>	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
亞鉛アリソン酸 <sup>12</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
スチアリノ酸 <sup>13</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤(PHR)	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158
伸張強度										
$\tan \delta$ -20℃	0.276	0.273	0.277	0.274	0.274	0.275	0.276	0.274	0.272	0.270
0℃	0.184	0.183	0.185	0.185	0.184	0.182	0.183	0.184	0.181	0.180
60℃	0.126	0.126	0.126	0.126	0.127	0.126	0.124	0.127	0.124	0.124
$E'$ (MPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-20℃	10.05	10.07	10.06	10.05	10.07	10.02	10.03	10.04	10.00	9.97
0℃	7.96	8.03	8.02	8.00	7.98	7.97	8.04	8.01	7.89	7.88
60℃	6.97	7.05	6.99	7.03	7.00	7.01	7.07	7.04	7.04	7.00
耐摩耗性指数										
	106	108	108	113	106	107	107	109	106	108

\*1 TTR-20 (日本ゼオン株式会社製)

\*2 Nipol BR1220 (日本ゼオン株式会社製)

\*3～\*10 プロックポリマー (東海カーボン株式会社製)

\*11 シースト(Seast)6 (Santoflex)13 (Monsanto社製)

\*12 サントフレックス(Santoflex)13 (Monsanto社製)

\*13 サントキュア(Santocure)NS (Monsanto社製)

**【0025】**

**【表2】**

表1(続き)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
天然ゴム*	100	75	50	25	—	—	46.5	42.5	42.5
高シロツクゴムBR <sup>12</sup>	—	25	—	—	100	—	46.5	42.5	42.5
プロックゴリマー <sup>13</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロックゴリマー <sup>14</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロックゴリマー <sup>15</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロックゴリマー <sup>16</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロックゴリマー <sup>17</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロックゴリマー <sup>18</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンプラック	50	50	3	3	50	50	50	50	50
重鉛筆アリゾン酸	3	1	1	1	1	3	3	3	3
老成 <sup>19</sup>	1	1	2	2	1	1	1	1	1
硫黄 <sup>20</sup>	2	1	1	1	2	2	2	2	2
加強促進剤 <sup>21</sup>	158	158	158	158	158	158	158	158	158
合計(PHR)	158	158	158	158	158	158	158	158	158
伸張型粘弹性									
$\tan \delta$									
-20°C	0.508	0.356	0.273	0.210	0.175	0.273	0.276	0.272	0.273
0°C	0.262	0.211	0.183	0.165	0.162	0.185	0.182	0.181	0.182
60°C	0.141	0.134	0.125	0.116	0.127	0.126	0.127	0.123	0.126
E (MPa)									
-20°C	12.19	11.12	10.05	8.64	9.01	10.03	10.01	10.20	10.02
0°C	7.96	8.62	8.00	7.31	7.60	8.00	8.04	8.04	8.02
60°C	6.55	6.99	7.07	6.40	7.28	7.07	7.03	7.08	7.10
耐磨耗性指数	73	83	100	143	185	101	99	97	98

\*1 TIR-20  
 \*2 ニッポル(Nipol)BR1220 (株式会社製)  
 \*3 ~ \*10 プロックゴリマー(表Ⅱ参照)  
 \*11 シースト(Seast) (東海カーボン株式会社製)  
 \*12 フレックス(Santoflex)13 (Monsanto社製)  
 \*13 サントキュア(Santocure)NS (Monsanto社製)  
 \*14 標準例

表II

ブロックポリマー	例	ブロックA		ブロックB	A/B 重量比	重量平均 分子量 (万)	カップリング 有無
		St量(wt%)	Vn量(mol%)	cis量(wt%)			
• <sup>1</sup> ブロックポリマー1	実施例	23	35	82	50/50	35	無し
• <sup>1</sup> ブロックポリマー2	実施例	23	35	82	50/50	81	Sn
• <sup>1</sup> ブロックポリマー3	実施例	28	57	85	50/50	43	無し
• <sup>1</sup> ブロックポリマー4	実施例	18	40	86	50/50	42	無し
• <sup>1</sup> ブロックポリマー5	比較例	23	35	52	50/50	40	無し
• <sup>1</sup> ブロックポリマー6	比較例	12	64	84	50/50	44	無し
• <sup>1</sup> ブロックポリマー7	比較例	0	55	86	50/50	40	無し
• <sup>1</sup> ブロックポリマー8	実施例	0	18	84	50/50	41	無し

## 【0027】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に従えば、グリップ性能（0℃における  $\tan \delta$  が高いほどウェットグリップ良好）及び低燃費性能（60℃における  $\tan \delta$  が低いほど良好）、低温での柔軟性（-20℃

での  $E'$  が小さいほど良好）を低下させることなく、耐摩耗性（表Iの耐摩耗性指数が大きいほど良好）に優れた（表Iにおいて、指数が高い方が良好）ゴム組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 L 53:02)